

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-132893
(P2003-132893A)

(43)公開日 平成15年 5 月 9 日(2003. 5. 9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 H 0 2 9
C 0 8 L 33/18		C 0 8 L 33/18	5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願2001-329072(P2001-329072)

(22)出願日 平成13年10月26日(2001. 10. 26)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72)発明者 中山 昭

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 森 英和

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 中村 勝也

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

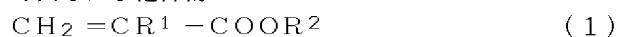
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極用スラリー組成物、電極およびリチウムイオン二次電池

(57)【要約】

【課題】 電解液に対する膨潤度が低く、かつ結着性が良好なバインダーを含有する電極用スラリー組成物および該スラリー組成物を用いて製造される電極を提供すること。さらに、高い電池容量と良好な充放電サイクル特性を有し、レート特性の改善されたリチウムイオン二次電池を提供すること。

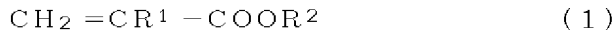
【解決手段】 アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰返し単位含有量が60～95モル%であり、炭素数2～4の1-オレフィンおよび一般式(1)で表される化合物



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基、R² は炭素数3以下のアルキル基を示す。)から選ばれる少なくとも1種の単量体由来の繰返し単位含有量が5～30モル%であるポリマー(A)と、活物質と、ポリマー(A)を溶解する液状媒体とを含有する電極用スラリー組成物、および該スラリー組成物を用いて製造された電極と該電極を有するリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰返し単位含有量が60～95モル％であり、炭素数2～4の1-オレフィンおよび一般式(1)で表される化合物



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数3以下のアルキル基を示す。)から選ばれる少なくとも1種の単量体由来の繰返し単位含有量が5～30モル％であるポリマー(A)と、活物質と、ポリマー(A)を溶解する液状媒体とを含有する電極用スラリー組成物。

【請求項2】 ガラス転移温度が $-80\sim 0^\circ\text{C}$ であり、かつN-メチルピロリドン不溶分含有量が50重量％以上であるポリマー(B)をさらに含む請求項1記載の電極用スラリー組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の電極用スラリー組成物を用いて製造された電極。

【請求項4】 請求項3記載の電極を有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電極用スラリー組成物、それを用いて製造された電極および該電極を有するリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコンや携帯電話、PDAなどの携帯端末の普及が著しい。そしてこれらの電源には、リチウムイオン二次電池(以下、単に電池ということがある)が多用されている。最近では、携帯端末の使用時間の延長や充電時間の短縮などの要望が高まり、これに伴い電池の高性能化、特に高容量化と充電速度(レート特性)の向上が強く求められている。

【0003】リチウムイオン二次電池は、正極と負極とをセパレーターを介して配置し、電解液とともに容器内に収納した構造を有する。電極(正極および負極)は、活物質と、必要に応じて導電付与剤などを二次電池電極用バインダーポリマー(以下、単にバインダーということがある)によりアルミニウムや銅などの集電体に結着させたものである。電極は、通常、バインダーを液状媒体に溶解または分散させ、これに活物質などを混合して得られる二次電池電極用スラリー組成物を集電体に塗布して、該液状媒体を乾燥などにより除去して、混合層として結着させて形成される。

【0004】電池容量は、活物質の充填量に強く影響される。一方、レート特性は電子の移動の容易さに影響され、レート特性の向上にはカーボンなどの導電付与剤の増量が効果的である。電池という限られた空間内で活物質と導電付与剤を増量するには、バインダー量を低減する必要がある。しかしながら、バインダー量を少なくす

ると活物質の結着性が損なわれるという問題があった。また、従来の電池はサイクル特性が劣り、繰返し充放電により電池容量が低下したり、レート特性が悪化するという問題があった。これは、バインダーが電解液により膨潤するため、結着性が次第に低下して集電体から活物質が剥離したり、バインダーが集電体を覆って電子の移動を妨げたりするためと考えられる。このように、これまで、電池の高容量化とレート特性の向上とを両立させることは困難であった。

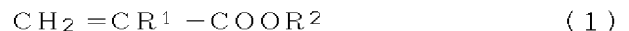
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電解液に対する膨潤度が低く、かつ結着性が良好なバインダーを含有する電極用スラリー組成物、および該スラリー組成物を用いて製造される電極を提供することである。また本発明の他の目的は、電池の高容量化とレート特性の向上を達成したリチウムイオン二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、アクリロニトリル単位またはメタクリロニトリル単位と、特定の1-オレフィンまたは(メタ)アクリル酸エステル単位を有する特定組成の共重合体からなるバインダーは、電解液に対する膨潤度が低くかつ結着性が良好であることを見出した。さらに、該重合体を含む電極用スラリー組成物を用いて製造したリチウムイオン二次電池は高い電池容量と良好な充放電サイクル特性およびレート特性を示すことを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

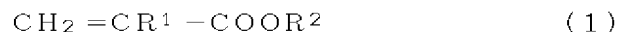
【0007】かくして本発明によれば、第一に、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰返し単位含有量が60～95モル％であり、炭素数2～4の1-オレフィンおよび一般式(1)で表される化合物



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数3以下のアルキル基を示す。)から選ばれる少なくとも1種の単量体由来の繰返し単位含有量が5～30モル％であるポリマー(A)と、活物質と、ポリマー(A)を溶解する液状媒体とを含有する電極用スラリー組成物が提供される。このスラリー組成物は、さらにガラス転移温度が $-80\sim 0^\circ\text{C}$ の、N-メチルピロリドン不溶分含有量が50重量％以上であるポリマー(B)を含むことが好ましい。第二に、上記の電極用スラリー組成物を用いて製造された電極が提供される。第三に、上記の電極を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の電極用スラリー組成物は、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰返し単位と、炭素数2～4の1-オレフィンおよび一般式(1)で表される化合物



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数3以下のアルキル基を示す。)から選ばれる少なくとも1種以上の単量体(以下、第2の単量体ということがある。)由来の繰返し単位を含有するポリマー(A)と、活物質と、液状媒体とを含有する。

【0009】ポリマー(A)中のアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰返し単位含有量は、ポリマー(A)の全量に対して60~95モル%、好ましくは65~90モル%である。アクリロニトリルまたはメタクリロニトリル由来の繰返し単位含有量が少なすぎると電解液に対する膨潤度が大きくなるため、結着持続性が劣りサイクル特性が低下する。逆に、多すぎると活物質の結着性が劣る。

【0010】ポリマー(A)中の、第2の単量体由来の繰返し単位の含有量は5~30モル%、好ましくは10~25モル%である。第2の単量体由来の繰返し単位の含有量が少なすぎると活物質の結着性が劣るとともに、スラリー組成物を集電体へ塗布する際に均一に塗布することが困難になる。逆に、過度に多い場合でも、かえって活物質の結着性は低下する。さらに、電解液に対する膨潤度も大きくなる傾向がある。

【0011】ポリマー(A)の製法は特に限定されない。例えば、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルと第2の単量体を、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、溶液重合法または塊状重合法などの公知の重合法により共重合して得ることができる。第2の単量体として用いられる炭素数2~4の1-オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテンが挙げられ、中でも、エチレンが好ましい。前記一般式(1)で表される化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピルなどのアクリル酸アルキルエステル類;メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピルなどのメタクリル酸アルキルエステル類;が挙げられ、中でも、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが好ましい。

【0012】また、例えば、ブタジエンなどの共役ジエン類を原料単量体の一部として用いて得られた重合体を水素化することにより第2の単量体単位由来の構造を有するようにしてもよい。共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソブレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどが挙げられる。これら第2の単量体単位由来の構造を形成し得る単量体は、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0013】ポリマー(A)は、本発明のスラリー組成物に用いる液状媒体に溶解するものであれば、その他の共重合可能な単量体由来の単位を含有していてもよい。上記共重合可能な単量体としては、例えば、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ア

ミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸エステル;メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸エステル;

【0014】クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル;メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸エステル;メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどのアルコキシ基含有メタクリル酸エステル;アルキル基にリン酸残基、スルホン酸残基、ホウ酸残基などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル;アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物;が挙げられる。これらの単量体は2種以上併用してもよく、これらの単量体単位の含有量の合計は35モル%以下、好ましくは20モル%以下である。

【0015】本発明の電極用スラリー組成物において、ポリマー(A)は単独でバインダーとして用いることができるが、他のポリマーと併用してもよい。中でも、ガラス転移温度(T_g)が-80~0℃でN-メチルピロリドン不溶分が50重量%以上であるポリマー(B)と併用することが好ましい。ポリマー(A)とポリマー(B)の量の割合は特に限定されないが、(ポリマー(A)の量):(ポリマー(B)の量)の比が通常1:10~10:1、好ましくは1:5~5:1、より好ましくは1:3~3:1である。ポリマー(B)を併用することにより、結着性とレート特性のバランスをさらに向上させることができる。また、電極の柔軟性が増し、活物質の剥離を防止することができる。

【0016】ポリマー(B)の T_g は、-80~0℃、好ましくは-60~-5℃、より好ましくは-50~-10℃である。 T_g が高すぎると、電極の柔軟性が低下し、充放電を繰り返した際に活物質の集電体からの剥離が起きやすくなる。また、 T_g が低すぎると電池容量の低下を招く場合がある。

【0017】ポリマー(B)は電極用スラリー組成物に用いられる液状媒体や電解液に溶解しにくいものであることが好ましい。汎用される液状媒体であるN-メチルピロリドン(NMP)に対するポリマー(B)の不溶分

は、50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。NMP不溶分量が過度に小さいと活物質の結着持続性が低下する場合がある。

【0018】ポリマー（B）が液状媒体や電解液に溶解しにくい性質を発現するためには、架橋構造を有することが好ましい。架橋構造を有するポリマーは、例えば、その重合の際に、原料の一部に多官能エチレン性不飽和単量体を用いて重合することで得られる。多官能エチレン性不飽和単量体の使用量は、使用する全単量体量に対する割合が、好ましくは0.3～5重量%、より好ましくは0.5～3重量%である。

【0019】多官能エチレン性不飽和単量体の例としては、ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物；エチレンジグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ポリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル類；が挙げられる。また、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン化合物を共重合させたポリマーを用いる場合は、重合温度、重合転化率および分子量調整剤の量などの重合反応条件を適宜調整することにより架橋ポリマーとすることができる。

【0020】ポリマー（B）として好ましく用いることができるものとしては、例えば、アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸-メタクリロニトリル-ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル-アクリロニトリル-ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル-アクリル酸-トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体などのアクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、メタクリル酸メチル-ブタジエンゴムなどのゴム質重合体が挙げられる。中でも、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムが特に好ましい。

【0021】ポリマー（B）の製法は特に限定されない。例えば、上記した各単量体成分を、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により重合して得ることができる。中でも乳化重合法が、液状媒体に分散したときの粒子径および粒子形状が良好なので好ましい。

【0022】またポリマー（B）以外のポリマーとして、アクリル酸エチル-スチレン-ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体やアクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸-スチレン共重合体などのスチレン単位を有するポリマー；ポリフッ化ビニリデンやポリ

テトラフルオロエチレンなどの含フッ素ポリマー；などをポリマー（A）と併用してもよい。

【0023】本発明のスラリー組成物に用いられる活物質は、電池やキャパシタの種類により適宜選択される。リチウムイオン二次電池に用いる場合、活物質は、通常のリチウムイオン二次電池で使用されるものであれば、いずれであっても用いることができる。正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有複合金属酸化物； TiS_2 、 TiS_3 、非晶質 MoS_3 などの遷移金属硫化物； $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 、非晶質 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの遷移金属酸化物；が例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ- π -フェニレンなどの導電性高分子を用いることもできる。

【0024】また、負極活物質としては、例えば、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メゾカーボンマイクロビーズ（MCMCB）、ピッチ系炭素繊維などの炭素質材料、ポリアセン等の導電性高分子などが挙げられる。活物質の形状や大きさについては特に制限はなく、機械的改質法により表面に導電付与剤を付着させたものも使用できる。

【0025】電気化学キャパシタに用いる場合、活物質は、通常電気化学キャパシタで使用されるものであれば、いずれも用いることができる。正極および負極の活物質としては、例えば、活性炭が挙げられる。

【0026】活物質の量は特に制限されないが、全ポリマー量に対して重量基準で好ましくは20～1000倍、より好ましくは30～500倍、特に好ましくは40～200倍になるように配合する。活物質量が過度に少ないと、集電体に形成された活物質層に不活性な部分が多くなり、電極としての機能が不十分になることがある。また、活物質量が過度に多いと活物質が集電体に十分固定されず脱落しやすくなる。

【0027】本発明の電極用スラリー組成物に用いる液状媒体は、ポリマー（A）を溶解するものであれば特に制限されないが、ポリマー（B）を併用する場合には、ポリマー（B）が溶解しないものが好ましい。具体的には、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。中でもN-メチルピロリドンが、集電体への塗布性やポリマー（B）の分散性が良好なので特に好ましい。

【0028】本発明のスラリー組成物をリチウムイオン二次電池の正極に用いる場合は、導電付与剤を配合することが好ましい。導電付与剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト、導電性ポリマー、金属粉末などが挙げられる。導電付与剤の使用量は、正極活物質100重量部あたり、通常、1～10重量部、好ましくは2～7重量部である。

【0029】上記のスラリー組成物には、その他必要に

応じて粘度調整剤、流動化剤などを添加してもよい。

【0030】本発明の電極用スラリー組成物は、前記各成分を混合して製造される。混合方法および混合順序は特に限定されない。例えば、ポリマー（B）を液状媒体に分散させた分散液にポリマー（A）と活物質と導電付与剤を加え、混合機により混合して製造できる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどを用いることができる。

【0031】本発明の電極は、上記のスラリー組成物を10 用いて製造される。電極の製造法としては、例えば、上記のスラリー組成物を金属箔などの集電体に塗布し、乾燥して形成される。電極には、活物質が集電体表面に形成されたマトリックス中に分散して固定される。

【0032】集電体としては、導電性材料からなるものであれば特に制限されないが、通常、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属製のものが用いられる。形状も特に制限されないが、厚さ0.001～0.5mmのシート状のものが好ましい。

【0033】スラリー組成物の集電体への塗布方法も特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって塗布される。塗布する量も特に制限されないが、乾燥した後形成される活物質を含む混合層の厚さが通常0.005～5mm、好ましくは0.01～2mmとなるように調整される。

【0034】乾燥方法も特に制限されず、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、（遠）赤外線や電子線などの照射による乾燥が挙げられる。乾燥条件は、20 応力集中が起こって活物質層に亀裂が入ったり、活物質層が集電体から剥離しない程度の速度範囲の中で、できるだけ早く液状媒体が除去できるように調整する。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極を安定させてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0035】本発明のリチウムイオン二次電池は、上記の電極を有する。上記の電極は正極または負極のいずれか一方に用いてもよいし、両方に用いてもよいが、特に正極に用いることが好ましい。リチウムイオン二次電池は、電極や、後述する電解液を含み、必要に応じてセパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造される。製造方法の具体例としては、まず、正極と負極とをセパレータを介して重ね合わせ、電池形状に応じて巻く、折るなどして、電池容器に入れ、電解液を注入して封口板を用いて封口する。また必要に応じてエキスパンドメタルや、ヒューズ、PTC素子などの過電流防止素子、リード板などを入れ、電池内部の圧力上昇、過充放電の防止をする事もできる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型などいずれであつ

てもよい。

【0036】電解液は、リチウムイオン二次電池用に通常用いられるものであれば特に限定されず、負極活物質、正極活物質の種類に応じて電池としての機能を発揮するものを選択すればよい。例えば、電解質を溶媒に溶解した液状の電解液や、さらに溶媒により膨潤するポリマーをゲル化剤として添加したゲル状の電解液を用いることができる。電解質としては、例えば、公知のリチウム塩がいずれも使用でき、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウムなどが挙げられる。

【0037】電解質を溶解させる溶媒は通常用いられるものであれば特に限定されず、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチラクトンなどのラクトン類；トリメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサランなどのオキサラン類；アセトニトリルやニトロメタンなどの含窒素化合物；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの有機酸エステル類；リン酸トリエステルなどの無機酸エステル類；ジグリム類；トリグリム類；スルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン類；1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、ナフタンスルホンなどのスルホン類；などが使用でき、中でもカーボネート類が好ましい。これらの溶媒は単独で用いても二種以上の混合溶媒として用いてもよい。ゲル状の電解質を用いるときは、ニトリル系重合体、アクリル系重合体、フッ素系重合体、アルキレンオキサライド重合体などのゲル化剤を加えることができる。

【0038】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り重量基準である。実施例および比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

（1）電解液溶媒膨潤度

ポリマーの電解液溶媒に対する膨潤度は、ポリマー0.2gをN-メチルピロリドン（NMP）10ミリリットルに溶解させた液をポリテトラフルオロエチレン製シー

トにキャストして乾燥して得たキャストフィルム4 cm²の重量を測定した後、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの5種の溶媒を容量で1:1:1:1:1に混合した混合溶剤中に温度60℃にて72時間浸漬し、引き上げてタオルペーパーで拭きとってすぐに重量を測定し、(浸漬後重量)/(浸漬前重量)の値を電解液溶媒膨潤度とした。

【0039】(2) NMP不溶分量

ポリマーのNMP不溶分量は、ポリマー0.2 gをNMP 20ミリリットルに室温で24時間浸漬した後、80メッシュの篩で濾過し、篩上の成分を乾燥して求めた重量の、元のポリマー重量に対する百分率で示す。

(3) ガラス転移温度(T_g)

ポリマーのT_gは、示差走査型熱量計(DSC)により、10℃/分で昇温して測定した。

【0040】(4)ピール強度

正極の製造

正極用スラリーをアルミニウム箔(厚さ20 μm)にドクターブレード法によって均一に塗布し、120℃、45分間乾燥機で乾燥した。さらに真空乾燥機にて0.6 kPa、120℃で2時間減圧乾燥した後、2軸のロールプレスによって電極密度が3.3 g/cm³となるように圧縮して正極を得た。

負極の製造

負極スラリーを銅箔(厚さ18 μm)にドクターブレード法によって均一に塗布し、正極と同様の条件で乾燥した。2軸のロールプレスによって電極密度が1.4 g/cm³となるように圧縮して負極を得た。

ピール強度の測定

電極(正極または負極)を幅3 cm×長さ9 cmの矩形に切り、電極表面にテープ(セロテープ:ニチバン社製、JIS Z 1522に規定)を貼り付け、電極を固定し、テープを50 mm/分の速度で180°方向に剥離したときの強度(N/cm)を10回測定し、その平均値を求めた。この値が大きいほど結着強度が高く、活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

【0041】(5) 電池容量

コイン型電池(正極評価用)の製造

正極評価では、負極としては金属リチウムを用いた。

(4)と同様にして製造した正極を直径15 mmの円形に切り抜き、直径18 mm、厚さ25 μmの円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレーターを介在させて、負極の金属リチウムが接触するように配置した。セパレーターとは反対側の金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れ、ポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器(直径20 mm、高さ1.8 mm、ステンレス鋼厚さ0.25 mm)中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ

0.2 mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、電池缶を封止して、直径20 mm、厚さ約2 mmのコイン型電池(正極評価用)を製造した。電解液はエチレンカーボネート/メチルエチルカーボネート=1/2(20℃での体積比)混合液にLiPF₆が1 mol/リットルの濃度で溶解した溶液を用いた。

【0042】コイン型電池(負極評価用)の製造

負極評価では、正極としては金属リチウムを用いた。

(4)と同様にして製造した負極を直径15 mmの円形に切り抜き、セパレーターを介在させて、正極の金属リチウムが接触するように配置した。セパレーターとは反対側の金属リチウム上にエキスパンドメタルを入れコイン型外装容器中に収納し、後の工程は正極評価用電池と同様にしてコイン型電池(負極評価用)を製造した。なお、セパレーターおよびコイン型外装容器も、正極評価用と同種のものを用いた。

電池容量の測定

上記の方法で製造したコイン型電池を用いて、正極の評価においては3 Vから4.2 Vまで、負極の評価においては0 Vから1.2 Vまで、所定の温度で0.1 Cの定電流法によって測定した3サイクル目の放電容量(初期放電容量)として電池容量を求めた。単位はmAh/g(活物質当たり)である。

【0043】(6) 充放電サイクル特性

初期放電容量の測定と同様にして3サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定し、3サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど容量減が少ないことを示す。

(7) 充放電レート特性

測定条件を、定電流量を1 Cに変更したほかは、初期放電容量の測定と同様に各定電流量における3サイクル目の放電容量を測定した。3サイクル目における0.1 Cでの放電容量に対する1 Cでの放電容量の割合を百分率で算出した。この値が大きいほど、高速充放電が可能であることを示す。

【0044】実施例1

溶液重合で製造したエチレン-アクリロニトリル共重合体(エチレン単位22 mol%、アクリロニトリル単位78 mol%)1.5部をNMPに溶解した溶液に、活物質としてコバルト酸リチウム100部、導電付与剤としてアセチレンブラック(電気化学社製:HS-100)3部を混合し、固形分が77%となるようにさらにNMPを添加して、プラネタリーミキサーで攪拌・混合して均一な正極用スラリーを得た。このスラリーを用いて正極電極を作製した。ポリマーの組成および電解液溶剤膨潤度、ピール強度、25℃で測定した電池容量、充放電サイクル特性および充放電レート特性を測定した結果を表1に示す。

【0045】実施例2~8、比較例1~3

11

ポリマーとして表1に示す組成、製法のものを用いたほかは、実施例1と同様に各種特性を測定した。結果を表1に示す。

【0046】実施例9

懸濁重合で製造したアクリロニトリル-アクリル酸メチル-メタクリル酸メチル共重合体（アクリロニトリル単位80モル%、アクリル酸メチル単位14モル%、メタクリル酸メチル単位6モル%）5部をNMPに溶解した溶液に、活物質としてMCMB95部を混合し、固形分が68%となるようにさらにNMPを添加して、攪拌・混合して均一な負極用スラリーを得た。このスラリーを用いて負極電極を作製した。実施例1と同様に各種特性を測定した結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	実 施 例					比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
ポリマー組成(モル%)												
アクリロニトリル	78	85	91	82	78	78	87	89	80	100	35	63
エチレン	22	15	9			15						23
プロピレン				18								
ブテン					22							
アクリル酸メチル						7	13		14		42	
メタクリル酸メチル								11	6		23	14
製法												
電解液溶媒膨潤度	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	懸濁	懸濁	懸濁	懸濁	懸濁	溶液
電極特性	1.5	1.3	1.3	1.6	1.7	1.8	1.7	1.7	1.9	1.1	7.2	5.7
電極種	正極	正極	正極	正極	正極	正極	正極	正極	負極	正極	正極	正極
ピール強度(N/cm)	0.27	0.24	0.23	0.28	0.27	0.28	0.24	0.22	0.23	0.10	0.12	0.15
電池特性												
電池容量(mAh/g)	142	144	144	143	143	141	142	141	330	138	121	126
充放電サイクル特性(%)	67	64	61	66	67	67	63	61	63	38	34	40
充放電レート特性(%)	48	41	42	44	46	43	44	41	42	28	21	24

12

【0048】電解液溶媒に対する膨潤度が小さく、かつ結着性に優れたポリマーを含有する本発明のスラリーを用いて製造された電極は、ピール強度が大きく、高い結着性能を示した。また、この電極を有するリチウムイオン二次電池は、高い電池容量と良好なサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れるものであった（実施例1～9）。一方、アクリロニトリル単独の重合体では、電解液溶媒膨潤性は優れるが、結着性が劣った（比較例1）。また、アクリロニトリル成分が少ないものや、組み合わせる単量体単位の割合が多すぎるものは、電解液溶媒に対する膨潤性が劣り、結着性も劣る（比較例2～3）。そして、これらを用いた電極を有するリチウムイオン二次電池は、電池容量、サイクル特性、レート特性のいずれにおいても本発明品に比べ劣るものであった。

【0049】実施例10

溶液重合で製造したエチレン-アクリロニトリル共重合体（エチレン単位18モル%、アクリロニトリル単位82モル%）0.8部をNMPに溶解した溶液と、乳化重合で製造したアクリル酸エチル-スチレン-ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体1.5部をNMPに分散した分散液を混合した。この混合液に活物質としてコバルト酸リチウム100部、導電付与剤としてアセチレンブラック（電気化学社製：HS-100）5部を加え、固形分が75%となるようにさらにNMPを添加して、ブラネタリーミキサーを用いて攪拌・混合して均一な正極用スラリーを得た。このスラリーを用いて正極電極を作製した。共重合体の組成及び電解液溶媒膨潤度、ピール強度、30℃で測定した電池容量、60℃で測定した高温充放電サイクル特性および高温充放電レート特性の結果を表2に示す。

【0050】実施例11～18、比較例4、5

ポリマーとして表2に示す組成のものを用いたほかは、実施例10と同様に各種特性を測定した。結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

	実 施 例									比 較 例	
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	4	5
ポリマー(A)組成(モル%)											
アクリロニトリル	82	84	88	80	92	82	82	82	82	100	35
エチレン	18					18	18	18	18		
プロピレン		16									
ブテン			12								
アクリル酸メチル				20							42
メタクリル酸メチル					8						23
製法	溶液	溶液	乳化	懸濁	懸濁	溶液	溶液	溶液	溶液	懸濁	懸濁
電解液溶媒膨潤度	1.5	1.6	1.6	1.8	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	7.2
併用するポリマーの組成(モル%)											
アクリル酸エチル								70			
アクリル酸ブチル						55					
アクリル酸2-エチルヘキシル	72	72	72	72	72				68	72	72
アクリロニトリル						44	61				
メタクリロニトリル	20	20	20	20	20					20	20
メタクリル酸	7	7	7	7	7				6	7	7
スチレン								28	26		
ブタジエン							38.9				
ジエチレングリコールジメタクリレート	1	1	1	1	1	1		2		1	1
トリメチロールプロパントリメタクリレート							0.1				
Tg(°C)	-47	-47	-47	-47	-47	-42	-25	15	-43	-47	-47
NMP不溶分量(%)	85	85	85	85	85	89	86	98	0	85	85
電極特性											
ピール強度(N/cm)	0.34	0.32	0.36	0.33	0.30	0.33	0.32	0.29	0.31	0.21	0.24
電池特性											
電池容量(mAh/g)	144	142	142	141	141	143	142	138	136	135	132
高温充放電サイクル特性(%)	65	66	62	60	61	65	63	52	50	40	32
高温充放電レート特性(%)	44	40	43	40	42	42	44	35	33	29	25

【0052】表2に示すように、本発明のスラリー組成物がポリマー(A)以外のポリマーを含有する場合でも、該スラリーを用いて製造した電極は、ピール強度が大きく、高い結着性能を示した。また、この電極を有するリチウムイオン二次電池は、高い電池容量を有し、かつ良好な高温充放電サイクル特性およびレート特性を示した。特に、ガラス転移温度(Tg)が-80~0℃でN-メチルピロリドン不溶分が50重量%以上であるポリマー(B)を含有する場合、さらに良好な電池特性を示した(実施例10~18)。一方、ポリマー(A)に代えてアクリロニトリル単独の重合体を用いた場合、およびアクリロニトリル成分が少なく、組み合わせる単量体単位の割合が多すぎるものを用いた場合は、結着性が*

*劣る(比較例4、5)。そして、これらを用いた電極を有するリチウムイオン二次電池は、電池容量、サイクル特性、レート特性のいずれにおいても本発明品に比べ劣るものであった。

【0053】

【発明の効果】本発明の電極用スラリー組成物を用いると、電解液に対する膨潤性が低く、活物質の結着性に優れた電極が得られるので、各種電池や電気化学キャパシタなどの電極の製造に好適に使用できる。特にリチウムイオン二次電池の正極用として優れており、この電極を備えたリチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と良好なサイクル特性を有し、かつレート特性にも優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 山川 雅裕

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

F ターム(参考) 4J002 AC032 AC072 BG042 BG101
BM003 CE003 DA016 DA026
DE056 DE096 DG026 EP017
EU027 GQ00
5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK03 AK05
AK16 AL06 AL07 AL08 AL12
AL16 AM02 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ02 BJ03 BJ04 DJ08
EJ12 HJ01 HJ02 HJ14
5H050 AA07 AA08 AA12 BA17 CA02
CA08 CA09 CA11 CA20 CB07
CB08 CB09 CB20 DA11 EA23
FA02 HA01 HA02 HA10 HA11
HA14